

8

6

L21 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1990-351959 [47] WPIDS

DNN N1990-268807 DNC C1990-152863

TI Multi-ply film for packaging foodstuffs - contains polyalkylene terephthalate layers laminated to sides of liq. crystal polymer layer, through adhesive layers.

DC A23 A92 A94 P73 Q34

PA (DAIL) DAICEL CHEM IND LTD

CYC 1

PI JP 02253951 A 19901012 (199047)* 12p <--
JP 2810097 B2 19981015 (199846) 11p

ADT JP 02253951 A JP 1989-77427 19890328; JP 2810097 B2 JP 1989-77427 19890328

FDT JP 2810097 B2 Previous Publ. JP 02253951

PRAI JP 1989-77427 19890328

AN 1990-351959 [47] WPIDS

AB JP 02253951 A UPAB: 19930928

Multi-ply film contains polyalkylene terephthalate layers laminated to the opposite sides of a liq. crystal polymer layer contg. a thermotropic liq. crystal polymer, through adhesive layers.

The adhesive layers pref. contain a modified polyolefin or a polyester. The thermotropic liq. crystal polymer is a polyester having repeat units of formulae (1) and (2) where 1-4C alkoxyl, halogen and phenol may be substd. for a part or all of the H atoms linked to the rings. The polyalkylene terephthalate is PET or polybutylene terephthalate, etc.. The modified polyolefin is polyolefin having carboxyl, glycidyl, etc., carboxyl-modified ethylene-ethyl acrylate copolymers, etc.. The polyester is produced from terephthalic acid, adipic acid, etc. and ethylene glycol, 1,4-butanediol, etc..

USE/ADVANTAGE - Used as packaging films for foodstuffs to be retorted and cooked with electronic ranges, oil-cooked foods, chemicals, cosmetics, and perfumes. The film has high O2 barrier and moisture proof properties in high temp. moist atmospheres. @

0/0@

8

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-253951

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月12日

B 32 B 27/36
7/02
27/32

1 0 5
1 0 1

7016-4F
6804-4F
8115-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 多層フィルム

⑯ 特 願 平1-77427

⑰ 出 願 平1(1989)3月28日

⑱ 発 明 者 隅 田 克 彦 兵庫県姫路市網干区新在家940
⑱ 発 明 者 伊 関 祐 司 兵庫県尼崎市次屋3-6-46
⑱ 発 明 者 鈴 木 雅 彦 兵庫県尼崎市次屋4-7-1
⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社
⑳ 代 理 人 弁理士 畝田 充生

明 細 書

1. 発明の名称

多 層 フ ィ ル ム

2. 特許請求の範囲

1. サーモトロピック液晶性ポリマーを含有する液晶性ポリマー層の両面に、ポリアルキレンテレフタレート層が接着層を介して積層されていることを特徴とする多層フィルム。

2. 接着層が、変性ポリオレフィン又はポリエステルを含有する請求項1記載の多層フィルム。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、液晶性ポリマー層を構成要素とし、耐熱性及びガスバリア性等に優れた多層フィルムに関する。

[従来の技術と発明が解決しようとする課題]

従来、包装用フィルムとしてポリプロピレン及びポリエチレンテレフタレート等の延伸フィルムや、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物から

なるフィルムの両面にポリプロピレンフィルムを、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等を含有する接着層を介して積層した複合フィルムが汎用されている。しかしながら、ポリプロピレンフィルムは酸素ガスバリア性が十分でなく、ポリエチレンテレフタレートフィルムは防湿性、すなわち水蒸気バリア性が十分でない。また上記複合フィルムは、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物からなるフィルムの酸素ガスバリア性が吸湿により著しく低下する。例えば、レトルト殺菌処理後では酸素ガスバリア性が10~40倍程度低下する。従って、食品等を長期に亘り保存するのが困難である。さらには、上記複合フィルムは、その構成ポリマーに起因して耐熱性が十分でないだけでなく、特に加熱時にポリオレフィン臭を伴い好ましくない。

またポリ塩化ビニリデンフィルムの両面にポリプロピレンフィルムをエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる層を介して積層した複合フィルムも提案されている。この複合フィルムによれば、ポ

リ塩化ビニリデンフィルムで酸素ガスバリア性を確保し、ポリプロピレンフィルムで水蒸気バリア性を確保できる。しかしながら、成形性を付与するため、通常、ポリ塩化ビニリデンに可塑剤や安定化剤が添加されるので、ガスバリア性が低下する。またポリ塩化ビニリデンのガラス転移温度が低いので、温度が高くなるにつれて可塑化し、上記と同様に高温時のガスバリア性が低下すると共に、構成ポリマーに起因して耐熱性が十分でない。

一方、耐熱性に優れたフィルムとしてポリブチレンテレフタレート等が知られている。従って、該フィルムと上記ポリ塩化ビニリデンフィルムとを積層することも考えられる。しかしながら、ポリ塩化ビニリデンの融点と分解温度とが近似し、かつ180～200℃程度で分解するため、耐熱性に優れるポリブチレンテレフタレート等と共押しにより積層フィルム化するのが困難である。

従って、本発明の目的は、耐熱性に優れ、高温高湿度下に晒されてもポリオレフィン臭がなく、優れたガスバリア性を保持し、種々の用途に使用

できる多層フィルムを提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明者らは、サーモトロピック液晶性ポリマーが高いガスバリア性を示すことを見出し、そのフィルム化を鋭意研究した結果、本発明を完成した。すなわち、本発明は、サーモトロピック液晶性ポリマーを含有する液晶性ポリマー層の両面に、ポリアルキレンテレフタレート層が接着層を介して積層されている多層フィルムにより、上記課題を解決するものである。なお、接着層は、変性ポリオレフィン又はポリエステルを含有するのが好ましい。

本明細書において、液晶性ポリマーとは、加熱によって軟化流動し成形可能となり、かつ熔融時に複屈折を有する異方性熔融相を示すサーモトロピック液晶ポリマーとその組成物を意味する。

またフィルムとは、当該技術分野でシート等と呼ばれることのある比較的薄く、実質的に平らな構造物全てを含む意味に用いる。

上記の液晶性ポリマーとしては、下記の構成成

分等からなるポリマーが挙げられる。

- (1) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸の一種又は二種以上
- (2) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールの一種又は二種以上
- (3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸の一種又は二種以上
- (4) 芳香族チオールカルボン酸の一種又は二種以上
- (5) 芳香族ジチオール、芳香族チオールフェノールの一種又は二種以上
- (6) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの一種又は二種以上。

上記構成成分からなる液晶性ポリマーとしては、

- i) 構成成分(1)と(2)とからなるポリエステル、
- ii) 構成成分(3)からなるポリエステル、
- iii) 構成成分(1)と(2)と(3)とからなるポリエステル、
- iv) 構成成分(4)からなるポリチオールエステル、
- v) 構成成分(1)と(5)とからなるポリチオールエ

ステル、

- vi) 構成成分(1)と(4)と(5)とからなるポリチオールエステル、
 - vii) 構成成分(1)と(3)と(5)とからなるポリエステルアミド、
 - viii) 構成成分(1)と(2)と(3)と(5)とからなるポリエステルアミド
- 等の組合せとして選択される。

なお、上記成分の組合せの範疇には含まれないが、かかる液晶性ポリマーには芳香族ポリアゾメチンが含まれ、具体例としてはポリ(ニトリロー2-メチル-1, 4-フェニレンニトリロエチリジン-1, 4-フェニレンエチリジン)、ポリ(ニトリロー2-メチル-1, 4-フェニレンニトリロメチリジン-1, 4-フェニレンメチリジン)、及びポリ(ニトリロー2-クロロ-1, 4-フェニレンメチリジン)などが挙げられる。

更に上記成分の組合せの範疇には含まれないが、かかる液晶性ポリマーにはポリエステルカーボネ

ートが含まれる。このポリマーは本質的には4-オキシベンゾイル単位、ジオキシフェニル単位、ジオキシカルボニル単位及びテレフタロイル単位を含んでいる。

前記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-トリフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシブタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4, 4'-ジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-3, 3'-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 6-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；芳香族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、例えば、クロロテレフタル酸、ジクロロテレフタル酸、プロモテレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、エチ

ルテレフタル酸、メトキシテレフタル酸、エトキシテレフタル酸等が挙げられる。

脂環族ジカルボン酸としては、トランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、シス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；脂環族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、例えば、トランス-1, 4-(1-メチル)シクロヘキサンジカルボン酸、トランス-1, 4-(1-クロロ)シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。

芳香族ジオールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシトリフェニル、2, 6-ナフタレンジオール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、1, 6-ナフタレンジオール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)メタン等の芳香族ジオール；芳香族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、例えば、クロロハイドロキノン、メチルハイドロキノン、1-ブチルハイドロキノン、フェニルハイドロキノン、メトキシハイドロキノン、フェノキシハイドロキノン、4-クロロレゾルシン、4-メチルレゾルシン等が挙げられる。

脂環族ジオールとしては、トランス-1, 4-シクロヘキサンジオール、シス-1, 4-シクロヘキサンジオール、トランス-1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トランス-1, 3-シクロヘキサンジオール、シス-1, 2-シクロヘキサンジオール、トランス-1, 3-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール；脂環族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、例えば、トランス-1, 4-(1-メチル)シクロヘキサンジオール、トランス-1, 4-(1-クロロ)シクロヘキサンジオール等が挙げられる。

脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパングリコール、1, 4-ブタングリコール、ネオペンチルグリコール等の直鎖状又は分岐状脂肪族ジオールが挙げられる。

芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸；芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体、例えば、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-メチル-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフトエ酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 3-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安

息香酸、3-ブロモ-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5, 7-ジクロロ-2-ナフトエ酸等が挙げられる。

芳香族メルカプトカルボン酸としては、4-メルカプト安息香酸、3-メルカプト安息香酸、6-メルカプト-2-ナフトエ酸、7-メルカプト-2-ナフトエ酸等が挙げられる。

芳香族ジチオールとしては、ベンゼン-1, 4-ジチオール、ベンゼン-1, 3-ジチオール、ナフタレン-2, 6-ジチオール、ナフタレン-2, 7-ジチオール等が挙げられる。

芳香族メルカプトフェノールとしては、4-メルカプトフェノール、3-メルカプトフェノール、2-メルカプトフェノール等が挙げられる。

芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンとしては、4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、1, 4-フェニレンジアミン、N-メチル-1, 4-フェニレンジアミン、N,

N'-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノフェニルスルフィド(チオジアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 5-ジアミノトルエン、4, 4'-エチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェノキシエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(メチレンジアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(オキシジアニリン)等が挙げられる。

上記各構成成分からなる前記ポリマー(1)ないし(viii)は、構成成分及びポリマー中の組成比、シーケンス分布によっては、熔融時に複屈折を有しないものも存在するが、本発明で用いられるポリ

マーは上記ポリマーのうち熔融時に複屈折を有するものに限られる。

本発明で用いられる液晶性ポリマーは、従来公知の方法で製造することができる。

本発明で好適に用いられる完全芳香族ポリマーは、一般溶剤には実質的に不溶である傾向を示し、従って、溶液加工には不向きである。しかしながら、これらのポリマーは通常の熔融加工法により容易に加工することができる。なお、特に好ましい完全芳香族ポリマーはペンタフルオロフェノールにはいくらか可溶である。

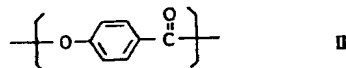
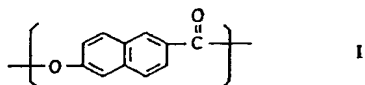
本発明で使用される液晶性ポリマーは、成膜性等を損わない範囲で適宜の分子量を有していてもよい。例えば、好適な完全芳香族ポリエステルは、通常重量平均分子量が約2,000~200,000、好ましくは約10,000~50,000、特に好ましくは約20,000~25,000である。また好適な完全芳香族ポリエステルアミドは、通常、分子量が約5,000~50,000、好ましくは約10,000~30,000、例えば、15,000~17,000である。分子量の測定は、ゲルパーミ

エーションクロマトグラフィーならびにその他のポリマーの熔融形成を伴わない標準的測定法、例えば圧縮成形フィルムについて赤外分光法により末端基を定量することにより実施できる。またペンタフルオロフェノール溶液にして光散乱法を用いて分子量を測定することもできる。

上記の完全芳香族ポリエステルアミドは、温度60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%濃度で溶解したときに、少なくとも約2.0 d l/g、例えば約2.0~10.0 d l/gの対数粘度(I.V.)を一般に示す。

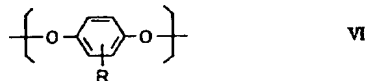
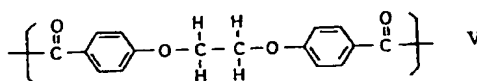
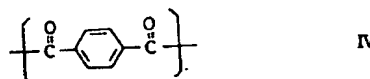
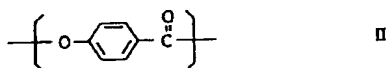
特に好ましい異方性熔融相を形成するポリエステルは、6-ヒドロキシ-2-ナフトイル、2, 6-ジヒドロキシナフタレン及び2, 6-ジカルボキシナフタレン等のナフタレン部分単位を約10モル%以上の量で含有する。好ましいポリエステルアミドは、上記ナフタレン部分と、4-アミノフェノール又は1, 4-フェニレンジアミンからなる部分との反復単位を含有するものである。具体的には以下の通りである。

(A) 本質的に下記反復単位 I 及び II からなるポリエステル；



このポリエステルは、単位 I を約 10～90 モル % 及び単位 II を約 10～90 モル % 含有する。一態様において単位 I は約 65～85 モル % (例えば、約 75 モル %) の量まで存在する。他の態様において、単位 II は約 15～35 モル %、好ましくは約 20～30 モル % の低濃度の量で存在する。また環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数 1～4 のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれた置換基で置換されている。また環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数 1～4 のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれた置換基により置換されている。

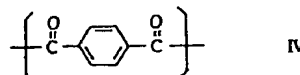
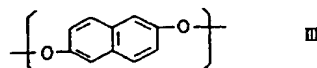
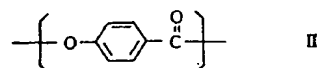
(B) 本質的に下記の反復単位 II、III 及び IV から



(式中、R はメチル基、クロロ、ブロモまたはこれらの組み合わせを意味し、芳香環上の水素原子に対する置換基である)

このポリエステルは、単位 II を約 20～60 モル %、単位 IV を約 5～35 モル %、単位 V を約 5～18 モル % 及び単位 VI を約 20～40 モル % 含有する。このポリエステルは、好ましくは、単位

なるポリエステル；

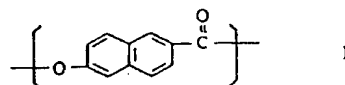


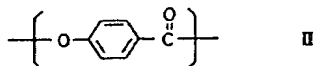
このポリエステルは単位 II を約 30～70 モル % 含有する。このポリエステルは、好ましくは、単位 II を約 40～60 モル %、単位 III を約 20～30 モル % 及び単位 IV を約 20～30 モル % 含有する。また環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数 1～4 のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれた置換基により置換されている。

(C) 本質的に下記反復単位 II、IV、V 及び VI から

II を約 35～45 モル %、単位 IV を約 15～25 モル %、単位 V を約 10～15 モル % 及び単位 VI を約 25～35 モル % 含有する。ただし、単位 IV と V の合計モル濃度は単位 VI のモル濃度に実質的に等しい。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれた置換基により置換されている。この完全芳香族ポリエステルは、温度 60℃ でペンタフルオロフェノールに 0.3 W/V % の濃度で溶解したとき、少なくとも 2.0 dI/g、例えば 2.0～10.0 dI/g の対数粘度を一般に示す。

(D) 本質的に下記反復単位 I、II、VII 及び VIII からなるポリエステル；





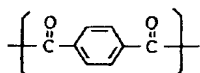
一般式 $\left(\text{O} - \text{Ar} - \text{O} \right)$ VII

(式中、Arは少なくとも1個の芳香族環を含む2価基を意味する)で示されるジオキシアリール単位



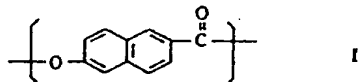
(式中、Arは前記に同じ)で示されるジカルボキシアリール単位

このポリエステルは、単位Iを約20～40モル%、単位IIを10モル%を越え、約50モル%以下、単位VIIを5モル%を越え、約30モル%以下、及び単位VIIIを5モル%を越え、約30モル%以下の量で含有する。このポリエステルは、好ましくは、単位Iを約20～30モル%、例えば、約25モル%、単位IIを約25～40モル%、例えば、約35モル%、単位VIIを約15～25モル%、例えば、約20モル%、及び単位VIIIを約15



である。

(E) 本質的に下記反復単位I、VII、VIIIからなるポリエステル；



一般式 $\left(\text{O} - \text{Ar} - \text{O} \right)$ VII

(式中、Arは前記に同じ)で示されるジオキシアリール単位



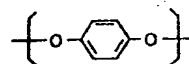
(式中、Arは前記に同じ)で示されるジカルボキシアリール単位

このポリエステルは、単位Iを約10～90モル%、単位VIIを5～45モル%及び単位VIIIを5～45モル%の量で含有する。このポリエステルは、好ましくは単位Iを約20～80モル%、単位VIIを約10～40モル%及び単位VIIIを約10～40

～25モル%、例えば、約20モル%含有する。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれた置換基で置換されていてもよい。

単位VIIとVIIIは、ポリマー主鎖内でこれらの単位を両側の他の単位に結んでいる2価の結合が、1または2以上の芳香環上で対称的配置にある(例えば、ナフタレン環上に存在するときは互いにパラの位置か、または対角環上に配置されている)と言う意味で対称的であるのが好ましい。ただし、レゾルシノール及びイソフタル酸から誘導されるような非対称単位も使用できる。

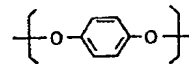
好ましいジオキシアリール単位VIIは



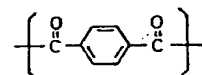
であり、好ましいジカルボキシアリール単位VIIIは

モル%含有する。さらに好ましくは、このポリエステルは、約60～80モル%の単位I、約10～20モル%の単位VII、及び約10～20モル%の単位VIIIを含有する。また環に結合している水素原子の少なくとも一部は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基で置換されていてもよい。

好ましいジオキシアリール単位VIIは

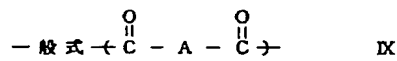
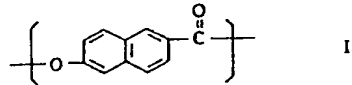


であり、好ましいジカルボキシアリール単位VIIIは



である。

(F) 本質的に下記反復単位I、IX、X及びVIIからなるポリエステルアミド；



(式中、Aは少なくとも1個の芳香環を含む2価基または2価トランス-シクロヘキサン基を意味する)で表わされる単位



(式中、Arは前記に同じ。YはO、NHまたはNR、ZはNHまたはNRをそれぞれ意味し、Rは炭素数1~4のアルキル基またはアリール基を意味する)で表わされる単位



(式中、Arは前記に同じ)で表わされるジオキシアリール単位

このポリエステルアミドは、単位Iを約10~90モル%、単位IXを5~45モル%、単位Xを5~45モル%、及び単位VIIを約0~40モル%の量で含有する。また環に結合している水素原子

融相を形成するポリマーのセグメントから構成され、残りの部分が異方性熔融相を形成しない熱可塑性樹脂のセグメントから構成されるポリマーも含まれる。

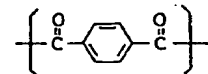
上記液晶性ポリマーは室温下でガスバリア性に優れるだけでなく、耐熱性に優れるので、ガスバリア性の温度依存性がない。すなわち、高温下、例えばレトルト殺菌等に供してもガスバリア性及び水蒸気バリア性が低下することがない。上記液晶性ポリマーの熱変形温度は、通常、80~400℃、好ましくは120~350℃程度である。特に熱変形温度150~250℃の液晶性ポリマーは成膜性に優れるので好ましい。なお、前記液晶性ポリマーの酸素ガス透過率及び水蒸気透過率は、通常1.0cc/m²・25μ・24時間・気圧以下である。

上記液晶性ポリマーは、液晶性ポリマー層に少なくとも50重量%、好ましくは75重量%以上含有される。

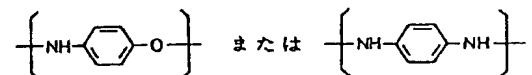
本発明に使用される異方性熔融相を形成する溶

の少なくとも一部は、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基より置換されていてもよい。

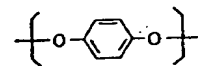
好ましいジカルボキシアリール単位IXは



であり、好ましい単位Xは



であり、好ましいジオキシアリール単位VIIは



である。

更に、本発明の異方性熔融相を形成するポリマーには、一つのポリマー鎖の一部が上記異方性溶

融加工可能なポリマー組成物は、①その他の異方性熔融相を形成するポリマー、②異方性熔融相を形成しない熱可塑性樹脂、③熱硬化性樹脂、④低分子有機化合物、⑤無機物のうち少なくとも一種を含有していてもよい。なお、組成物中の異方性熔融相を形成するポリマーと他の成分とは熱力学的に相溶していてもよい。

上記②の熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリル系樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、BS樹脂、ポリウレタン、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリビニルエー

テル、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルフォン、ポリサルフォン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド等が含まれる。

上記④の熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アルキド樹脂等が含まれる。

上記④の低分子有機化合物としては、例えば、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に通常添加される物質、すなわち、可塑剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の耐候・耐光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、発泡剤、更に、ジビニル系化合物、過酸化物や加硫剤等の架橋剤及び流動性や離型性の改善のための滑剤として使用される低分子有機化合物が含まれる。

さらに上記⑤の無機物としては、例えば、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に通常添加される物質、すなわち、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セ

ラミック繊維、ボロン繊維、アスベスト等の一般無機繊維、炭酸カルシウム、高分散性けい酸、アルミナ、水酸化アルミニウム、タルク粉、マイカ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、石英粉、けい砂、各種金属粉末、カーボンブラック、硫酸バリウム、焼石こう等の粉末物質及び炭酸けい素、ボロンナイトライトや窒化けい素等の無機化合物、ウイスキーや金属ウイスキー等が含まれる。

上記液晶性ポリマーを含有する液晶性ポリマー層の膜厚は特に制限されないが、通常、1～500 μ m、好ましくは5～250 μ m、さらに好ましくは10～150 μ m程度である。

本発明の多層フィルムは、上記液晶性ポリマー層の両面にポリアルキレンテレフタレート層が接着層を介して積層されている。

上記ポリアルキレンテレフタレートとしては、炭素数2～6程度のアルキレン基を有するものや、アルキレン基の一部にシクロアルキレン基やエーテル基等を有するもの、特にポリエチレンテレフタレートや、耐熱性の高いポリアルキレンテレフ

タレート、例えばエチレングリコールの一部を1,4-シクロヘキサジメタノールやジエチレングリコール等で置換したいわゆるPET-G、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。なお、耐熱性高いポリアルキレンテレフタレートは、前記液晶性ポリマーと容易に共押し出し成形できる。

なお、同種又は異種のポリアルキレンテレフタレート層を複数積層してもよい。また液晶性ポリマー層とポリアルキレンテレフタレート層とを積層することにより、酸素ガスバリア性等のガスバリア性をより一層高めることができると共に、耐熱性に優れる。

上記ポリアルキレンテレフタレート層の膜厚は、特に制限されないが、通常1～50 μ m程度である。

また接着層は、液晶性ポリマー層及びポリアルキレンテレフタレート層に対して接着性を示すものであれば特に制限されず、ポリウレタン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の汎用のフィルム用接着剤や、ウレタンプレポリマー、アルキルチタネート等のアンカーコート剤であっても

よいが、変性ポリオレフィン又はポリエステルを含有するのが好ましい。これらの変性ポリオレフィンやポリエステルは、液晶性ポリマー層及びポリアルキレンテレフタレート層に対して優れた接着性を示す。

上記変性ポリオレフィンは、官能基が導入されたポリマーであり、官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基等、特にカルボキシ基、グリシジル基、アルコキシシラン基が好ましい。これらの官能基は複数組合せてもよい。好ましい変性ポリオレフィンとしては、例えば、カルボキシ変性ポリオレフィン、グリシジル変性ポリオレフィン、アルコキシシラン変性ポリオレフィン、カルボキシ変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体、グリシジル変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アルコキシシラン変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体、カルボキシ変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、グリシジル変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、アルコキシシラン変性エチレン

酢酸ビニル共重合体等が例示される。

なお、カルボキシ変性、グリシジル変性、アルコキシシラン変性とは、例えばアクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸又はその酸無水物；グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート等のグリシジル基を有する重合性不飽和化合物；メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン基を有する重合性不飽和化合物で変性したことを意味する。

また上記ポリエステルは、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸を構成成分としており、必要に応じて、少量の一価のカルボン酸、一価のアルコールが使用される。

多価カルボン酸としては、二価以上のカルボン酸、例えば、シュウ酸、マレイン酸、無水マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸等の脂肪族多価カルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族多価カルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタ

ル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、トリメシン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、3-スルホイソフタル酸等の芳香族多価カルボン酸等が例示される。これらの多価カルボン酸は一種以上混合して使用できる。上記多価カルボン酸のうちテレフタル酸を主成分、例えば多価カルボン酸成分中の30～80モル%とするのが好ましく、他の多価カルボン酸成分としてアジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸が好ましい。

多価アルコールとしては、二価以上のアルコール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリ

セロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族多価アルコール；レゾルシノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエチル)フェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)フェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシエチル)フェニル-2, 2-プロパン等の芳香族多価アルコールが例示される。これらの多価アルコールは一種以上混合して使用できる。上記多価アルコールのうち、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、特に1, 4-ブタンジオールが好ましい。

ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、オキシプロピオン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸が例示され、一種以上混合して使用できる。

なお、ここにいうポリエステルには、該ポリエステルの構成成分をセグメント構成成分とする他

のポリマー、例えば、ポリエステルエーテル、ポリエステルアミド、ポリエステルカーボネート等も含まれる。

これらの変性ポリオレフィンやポリエステルは、一種又は二種以上混合して使用される。また接着層は、上記変性ポリオレフィン及び／又はポリエステルを少なくとも50重量%、好ましくは75重量%以上含有する。

また各層間の接着層は、少なくとも1層形成すればよく、必要に応じて複数層形成してもよい。上記接着層の膜厚は、接着性を損わない範囲であれば特に制限されないが、通常、0.1～50μm程度で十分な接着性を確保できる。

また前記ポリアルキレンテレフタレート層や、上記接着層は、前記②の熱可塑性樹脂、④低分子有機化合物や粘着付与剤、ワックス等、⑤無機物等を含有していてもよい。

本発明の多層フィルムは、従来慣用の方法、例えばドライラミネート法、押出しラミネート法等に限らず、液晶性ポリマーの融点が高いので、ポ

リアルキレンテレフタレートと共押出しする多層成形法等やこれらを組合せた方法で形成することができる。共押出し多層成形法としては、ダイ内で多層に合流させるマルチマニホールド方式や、フィードブロック方式のいずれも採用できる。なお、ラミネート加工に際しては、コロナ放電処理、スパッタリング処理、高周波処理、火炎処理、クロム酸処理、溶剤エッチング処理、アンダーコート処理等や、これらを組合せた表面処理を施してラミネートしてもよい。

更には、本発明の多層フィルムは、ロール延伸、ベルト延伸、テンター延伸、チューブ延伸等の延伸手段により、適宜の倍率に一軸または二軸延伸されていてよい。なお、液晶性ポリマー層及びポリアルキレンテレフタレート層のうち少なくとも一方が延伸されていればよい。

本発明の多層フィルムは、種々の被包装物の包装、内装、外装、製袋用フィルムとして使用できる。例えば、酸素ガスバリア性及び水蒸気バリア性に優れるので、従来の食品包装用フィルム等の

他、油性調理材料の包装材、薬品用包装材、化粧品用包装材、芳香性物質の保香性包装材等として使用できる。また高温下、例えば温度180℃程度でも耐性を示し、ポリオレフィン臭がないので、特に高温でのガスバリア性が必要とされる分野、例えば、レトルト食品、電子レンジ用食品等の食品用包装材等として好適である。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明の多層フィルムによれば、サーモトロピック液晶性ポリマーを含有する液晶性ポリマー層の両面に、ポリアルキレンテレフタレート層が接着層を介して積層されているので、耐熱性に優れ、高温高湿度下に晒されてもポリオレフィン臭がなく、ガスバリア性に優れている。

〔実施例〕

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

実施例1

ポリブチレンテレフタレート(PBT) (ポリプラスチック株式会社製、オルトクロロフェノール中、温度

25℃で測定した固有粘度1.0dl/g)、グリシジル変性エチレン-酢酸ビニル共重合体(a) (住友化学工業株式会社製、商品名ボンドファースト7B)、前記反復単位I、IIで構成されたポリエステル(A)からなる液晶性ポリマー(b) (ポリプラスチック株式会社製、商品名ベクトラA900)を、それぞれフィードブロック方式の多層成形装置に供給し、5層に共押出成形し、(PBT)/(a)/(b)/(a)/(PBT) = 25/10/30/10/25μmの多層フィルムを作製した。

実施例2

実施例1のポリブチレンテレフタレート(PBT)、実施例1の無水マレイン酸変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体(c) (住友化学工業株式会社製、商品名ボンダイントX8030)、グリシジル変性ポリエチレン(d) (日本石油株式会社製、商品名レクスバールJ-3700)、実施例1の液晶性ポリマー(b)を用いて、実施例1と同様に7層に共押出成形し、(PBT)/(c)/(d)/(b)/(d)/(c)/(PBT) = 20/10/10/30/10/10

/20μmの多層フィルムを作製した。

実施例3

実施例1のポリブチレンテレフタレート(PBT)、アルコキシシラン変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体(e) (三井デュボン社製、商品名HPR AS252)、実施例1の液晶性ポリマー(b)を用い、実施例1と同様にして、5層に共押出成形し、(PBT)/(e)/(b)/(e)/(PBT) = 25/10/30/10/25μmの多層フィルムを作製した。

実施例4

実施例1のポリブチレンテレフタレートに代えて、グリコール成分の一部を1,4-シクロヘキサジメタノールで置換したポリエチレンテレフタレート(PET-G) (イーストマン・ケミカル・プロダクツ社製、商品名PET-G6763)を用い、実施例1と同様にして5層に共押出成形し、(PET-G)/(a)/(b)/(a)/(PET-G) = 25/10/30/10/25μmの多層フィルムを作製した。

実施例5

実施例1の無水マレイン酸変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体(c)、実施例2のグリシジル変性ポリエチレン(d)、実施例1の液晶性ポリマー(b)を用い、実施例1と同様にして5層に共押出成形し、(c)/(d)/(b)/(d)/(c)=10/10/30/10/10 μ mの多層フィルムを作製した。

次いで、膜厚12 μ mでコロナ放電処理された延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)(東洋紡製、商品名E5100)を、上記多層フィルムのうち両面の接着層(c)にそれぞれ熱ラミネートし、(PET)/(c)/(d)/(b)/(d)/(c)/(PET)=12/10/10/30/10/10/12 μ mの多層フィルムを作製した。

比較例1

ポリプロピレン(PP)(住友化学工業製、商品名ノーブレンFL6315G)、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(f)(三菱油化製、モデックP310K)、エチレン-酢酸ビニル共重合体

ケン化物(g)(ソルベ社製、商品名クラレーンL6)を用い、実施例1と同様にして5層に共押出成形し、(PP)/(f)/(g)/(f)/(PP)=25/10/30/10/25 μ mの多層フィルムを作製した。

比較例2

比較例1のポリプロピレン(PP)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)(三井・デュポン製、商品名エバフレックスP1905)、ポリ塩化ビニリデン共重合体(塩化ビニリデン含有量90重量%以上、メチルアクリレート含有量10重量%以下)100重量部に対してエポキシ樹脂5重量部、可塑剤としてのセバシン酸ジブチル5重量部、滑剤としてのステアリン酸0.3重量部からなる樹脂組成物(PVDC)を用い、実施例1と同様にして5層に共押出成形し、(PP)/(EVA)/(PVDC)/(EVA)/(PP)=25/10/30/10/25 μ mの多層フィルムを作製した。

そして、次のような試験方法により、臭気性、保香性、酸素ガス透過率、水蒸気透過率及びレト

ルト殺菌処理後の酸素ガス透過率を調べた。

臭気性

4方をインパルスシールし、蒸気抜き用孔を有する袋に水を注入し、電子レンジで5分間加熱し、以下の基準で、ポリオレフィン臭があるかないかを官能試験により評価した。

○：ポリオレフィン臭なし

×：ポリオレフィン臭あり

保香性

シール部からの洩れを防止するため、インパルスシーラを用いて、4方をそれぞれ所定間隔隔てて2箇所、シール幅15mmでシールし、サリチル酸メチル5mlを収容する100mm×100mmの袋を作製し、温度40℃、相対湿度90%の環境下に30日間放置し、重量減少率を測定した。

酸素ガス透過率

温度23℃、相対湿度60%の条件で、窒素ガス98%、水素ガス2%からなるキャリアガスを用い、ASTM D-3985-81に準じて等圧法で測定した。

水蒸気透過率

温度25℃、相対湿度90%の条件で、キャリアガスとして空気を用い、ASTM F-372-73に準じて赤外線センサを用いて測定した。

レトルト殺菌処理後の酸素ガス透過率

温度120℃の加圧熱水中に30分間浸漬し、その後、温度20℃、相対湿度40%の条件で、上記酸素ガス透過率の測定方法に準じて測定した。

結果を表に示す。

(以下、余白)

表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
膜厚 (μ)	100	110	100	100	94	100	100
臭気性	○	○	○	○	○	×	×
保香性 (重量%)	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.3	0.5
酸素ガス透過率 (cc/m ² ・2時間)	0.75	0.77	0.71	0.73	0.70	3.0	2.3
水蒸気透過率 (g/m ² ・2時間)	0.65	0.68	0.63	0.65	0.63	18.0	3.0
レトルト後の酸素ガス透過率 (cc/m ² ・2時間)	0.75	0.78	0.73	0.74	0.71	97.0	3.2

表より明らかなように、比較例のフィルムに比べて、各実施例のフィルムは、いずれも、加熱してもポリオレフィン臭がなく、サリチル酸メチルの重量減少も0.1重量%未満であり保香性に優れていると共に、酸素ガスバリア性、防湿性に優れていた。また比較例1のフィルムは、加熱加湿処理により著しくガスバリア性が低下するのに対して各実施例のフィルムは殆んどガスバリア性が低下しないことが判明した。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社
代理人 弁理士 畠田 充 生